

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-230800

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 06-006023

(71)Applicant : SEIKO ELECTRONIC COMPONENTS LTD

(22)Date of filing : 24.01.1994

(72)Inventor : TAWARA KENSUKE  
IWASAKI FUMIHARU  
SAKATA AKIHITO  
YAHAGI SEIJI  
ISHIKAWA HIDEKI  
SAKAI TSUGIO

(30)Priority

Priority number : 05328379 Priority date : 24.12.1993 Priority country : JP

05 83682 09.04.1993

05 80944 07.04.1993 JP

05 49716 10.03.1993 JP

JP

JP

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in a charge/discharge characteristic at high voltage with high energy density further with a long cycle life and a method of manufacturing this battery.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising at least positive/negative electrodes and a lithium ion conductive nonaqueous electrolyte, as a negative electrode active material, a composite oxide, represented by a composition formula  $\text{Li}_x\text{Si}_1-y\text{MyO}_z$  (where  $0 \leq x$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 2$ ) to contain lithium of silicon Si with a metal except alkaline metal or similar metal M except silicon, is used. In this way, the secondary battery, having low poor potential of the negative electrode active material, large charge/discharge capacity in a poor potential region of 0 to 1V relating to metal lithium, high voltage high energy density, further excellence in a large current charge/discharge characteristic, also small deterioration by an overcharge/overdischarge and a long cycle life, is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3010226

[Date of registration] 10.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3010226号  
(P3010226)

(45) 発行日 平成12年2月21日(2000. 2. 21)

(24) 登録日 平成11年12月10日(1999. 12. 10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

D

4/58

4/58

10/40

10/40

Z

請求項の数14(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-6023

(22) 出願日 平成6年1月24日(1994. 1. 24)

(65) 公開番号 特開平7-230800

(43) 公開日 平成7年8月29日(1995. 8. 29)

審査請求日 平成8年12月27日(1996. 12. 27)

(31) 優先権主張番号 特願平5-328379

(32) 優先日 平成5年12月24日(1993. 12. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-83682

(32) 優先日 平成5年4月9日(1993. 4. 9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-80944

(32) 優先日 平成5年4月7日(1993. 4. 7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社  
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(73) 特許権者 595071852

株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ  
宮城県仙台市青葉区上愛子字松原45-1

(72) 発明者 田原 謙介

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1  
号 セイコー電子部品株式会社内

(72) 発明者 岩崎 文晴

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1  
号 セイコー電子部品株式会社内

(74) 代理人 100096286

弁理士 林 敬之助

審査官 植前 充司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素酸化物からなる負極と、リチウムイオンを収蔵放出可能な正極と、リチウムイオン導電性の非水電解質とから少なくとも成る非水電解質二次電池において、負極活物質として、チタンTi、タングステンW、マンガンMn、ホウ素B、スズSn及び鉛Pbから選ばれる1種または2種以上の元素Mを含むケイ素の酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 該負極活物質として用いる該元素Mを含むケイ素の酸化物中のケイ素と元素Mと酸素の原子数の比を $a : y : z$ で表したとき、 $a + y = 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 2$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 該負極活物質として用いる該元素Mを含むケイ素の酸化物中のケイ素とリチウムと元素Mとの酸

2

素の原子数の比を $a : x : y : z$ と表したとき、 $0 < x$ 、 $a + y = 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 2$ であることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 該負極活物質として用いる該ケイ素の酸化物の酸素量 $z$ が $0 < z \leq 1.5$ であることを特徴とする請求項1から3いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 該負極活物質として用いる該ケイ素の酸化物の元素Mの量 $y$ が $0 < y < 0.75$ であることを特徴とする請求項1から4いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 正極活物質として、リチウムを含有する遷移金属の酸化物を用いたことを特徴とする請求項1から5いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 該正極活物質として用いる該遷移金属の

3

酸化物が、一般式  $L_{1-a}T_bO_2$  で示され、但し、Tは遷移金属元素、 $a$ 、 $b$ はそれぞれ  $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.3$  であることを特徴とする請求項6記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】 該正極活物質として用いる該遷移金属の酸化物が、一般式  $L_i a T_b L_c O_2$  で示され、但し、Tは遷移金属元素、Lはホウ素 B 及びベリリウム Li の中から選ばれた 1 種以上の類金属であり、a、b、c はそれぞれ  $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq b + c \leq 1.3$ 、 $0 < c$  であることを特徴とする請求項 6 記載の非水電解質二次電池。

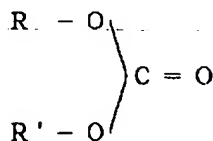
4

【請求項 9】 該正極活物質として用いる該遷移金属の酸化物が層状構造を有することを特徴とする請求項 6 から 8 いづれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 該非水電解質として、非水溶媒とリチウムイオンを含有する支持電解質とから少なくとも成り、エチレンカーボネートを含有する非水電解液を用いることを特徴とする請求項1から9 いづれか1項記載の非水電解質二次電池。

【請求項 11】 該非水電解液が、式

【化 1】



(式中 R 及び R' は、 $C_nH_{2n+1}$  で示されるアルキル基)

で表される R・R' 型アルカリカーボネートをも含有することを特徴とする請求項 10 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 12】 該 R・R'型アルキルカーボネートがジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はメチルエチルカーボネートであることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 13】 ケイ素の酸化物からなる負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水電解質からなる非水電解質二次電池の製造方法において、電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で、ケイ素と元素Mの一般式  $\text{Si}_{1-y}\text{MyO}_z$ 、但し  $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 2$ 、元素MはチタンTi、タングステンW、マンガンMn、ホウ素B、スズSn及び鉛Pbから選ばれる1種または2種以上の元素、で示される酸化物と、リチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学反応に依り、ケイ素と該元素Mの酸化物  $\text{Si}_{1-y}\text{MyO}_z$  にリチウムイオンを収蔵させて、リチウムを含有するケイ素と該元素Mの酸化物  $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{MyO}_z$  を負極活物質として得ることを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項14】 ケイ素の酸化物からなる負極と、正極と、リチウムイオン導電性の非水電解質からなる非水電解質二次電池の製造方法において、チタンTi、タングステンW、マンガンMn、ホウ素B、スズSn及び鉛Pbから選ばれる1種または2種以上の元素M単体もしくは該元素Mを含む化合物と、ケイ素もしくはケイ素化合物と、リチウムもしくはリチウム化合物を混合する工程と、これら混合物を加熱してリチウムイオンを収蔵放出可能な元素Mを含むケイ素化合物を合成する工程と、からなり該元素Mを含むケイ素酸化物を負極活物質とした

20 負極を製造することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムを吸蔵放出可能な物質を負極活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いる非水電解質二次電池に関するものであり、特に、高電圧、高エネルギー密度で且つ充放電特性が優れ、サイクル寿命が長く、信頼性の高い新規な二次電池を提供する新規な負極活物質に関するものである。

30 【0 0 0 2】

【従来の技術】負極活物質としてリチウムを用いる非水電解質電池は、高電圧、高エネルギー密度で、かつ自己放電が小さく長期信頼性に優れる等々の利点により、一次電池としてはメモリーバックアップ用、カメラ用等の電源として既に広く用いられている。しかしながら、近年携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い、電源としての電池に対し大電流出力を要求する機器が多種多様に出現し、経済性と機器の小型軽量化の観点から、再充放電可能で、かつ高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。このため、高エネルギー密度を有する前記非水電解質電池の二次電池化を進める研究開発が活発に行われ、一部実用化されているが、エネルギー密度、充放電サイクル寿命、信頼性等々まだまだ不十分である。

【0003】従来、この種の二次電池の正極を構成する正極活物質としては、充放電反応の形態に依り下記の3種のタイプのものが見い出されている。第1のタイプは、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_3$ 等の金属カルコゲン化合物や、 $MnO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 等の金属酸化

物等々の様に、結晶の層間や格子位置又は格子間隙間にリチウムイオン（カチオン）のみがインターカレーション、デインターカレーション反応等に依り出入りするタイプ。第2のタイプは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン等の導電性高分子の様な、主としてアニオンのみが安定にドーブ、脱ドーブ反応に依り出入りするタイプ。第3のタイプは、グラファイト層間化合物やポリアセン等の導電性高分子等々の様な、リチウムカチオンとアニオンが共に出入り可能なタイプ（インターカレーション、デインターカレーション又はドーブ、脱ドーブ等）である。

【0004】一方、この種電池の負極活物質としては、金属リチウムを単独で用いた場合が電極電位が最も早であるため、上記の様な正極活物質を用いた正極と組み合わせた電池としての出力電圧が最も高く、エネルギー密度も高く好ましいが、充放電に伴い負極上にデンドライトや不働体化合物が生成し、充放電による劣化が大きく、サイクル寿命が短いという問題があった。この問題を解決するため、負極活物質として（1）リチウムとAl, Zn, Sn, Pb, Bi, Cd等の他金属との合金、（2） $\text{WO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiS}_2$ 等の無機化合物やグラファイト、有機物を焼成して得られる炭素質材料等々の結晶構造中にリチウムイオンを吸蔵させた層間化合物あるいは挿入化合物、（3）リチウムイオンをドーブしたポリアセンやポリアセチレン等の導電性高分子等々のリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いることが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし乍、一般に、負極活物質として上記の様な金属リチウム以外のリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いた負極と、前記の様な正極活物質を用いた正極とを組合せて電池を構成した場合には、これらの負極活物質の電極電位が金属リチウムの電極電位より貴であるため、電池の作動電圧が負極活物質として金属リチウムを単独で用いた場合よりかなり低下するという欠点がある。例えば、リチウムとAl, Zn, Pb, Sn, Bi, Cd等の合金を用いる場合には0.2～0.8V、炭素-リチウム層間化合物では0～1V、 $\text{MoO}_2$ や $\text{WO}_2$ 等のリチウムイオン挿入化合物では0.5～1.5V作動電圧が低下する。

【0006】又、リチウム以外の元素も負極構成要素となるため、体積当り及び重量当りの容量及びエネルギー密度が著しく低下する。更に、上記の（1）のリチウムと他金属との合金を用いた場合には、充放電時のリチウムの利用効率が低く、且つ充放電の繰り返しにより電極にクラックが発生し割れを生じる等のためサイクル寿命が短いという問題があり、（2）のリチウム層間化合物又は挿入化合物の場合には、過充放電により結晶構造の崩壊や不可逆物質の生成等の劣化があり、又電極電位が高い（貴な）ものが多い為、これを用いた電池の出力電

圧が低いという欠点があり、（3）の導電性高分子の場合には、充放電容量、特に体積当りの充放電容量が小さいという問題がある。

【0007】このため、高電圧、高エネルギー密度で、且つ充放電特性が優れ、サイクル寿命の長い二次電池を得るためには、リチウムに対する電極電位が低く（卑な）、充放電時のリチウムイオンの吸蔵放出に依る結晶構造の崩壊や不可逆物質の生成等の劣化が無く、かつ可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち有効充放電容量のより大きい負極活物質が必要である。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の様な課題を解決するため、この種の電池の負極活物質として、組成式が $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{MyO}_z$ （但し、 $0 \leq x$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 2$ ）で示され、アルカリ金属を除く金属もしくはケイ素を除く類金属である元素Mとケイ素SiのリチウムLiを含有する複合酸化物から成る新規なリチウムイオン吸蔵放出可能物質を用いることを提起するものである。即ち、ケイ素の原子数と金属もしくは類金属Mの原子数の和に対する酸素の原子数の比zが2未満であり且つ0より大きい組成を有する複合酸化物であり、その結晶構造中または非晶質構造内にリチウムを含有し、非水電解質中で電気化学反応によりリチウムイオンを吸蔵及び放出可能なケイ素と金属もしくは類金属Mの複合酸化物を用いる。この複合酸化物中でのリチウムの状態は主としてイオンであることが好ましいが必ずしも限定はされない。又、リチウムの含有量xとしては該複合酸化物が安定に存在する範囲であれば良く、 $0 \leq x \leq 4$ の範囲が特に好ましい。

【0009】先に、本発明者等は、組成式 $\text{Li}_x\text{SiO}_z$ （但し、 $0 \leq x$ 、 $0 < z < 2$ ）で示され、リチウムを含有するケイ素の酸化物が非水電解質中においてリチウム基準極（金属リチウム）に対し少なくとも0～3Vの電極電位の範囲で電気化学的に安定に繰り返しリチウムイオンを吸蔵放出することが出来、その様な充放電反応により、特に0～1Vの卑な電位領域に於て著しく高い充放電容量を有し、優れた負極活物質となる事を見出し特許を出願した（特願平5-35851、同5-162958）。しかし乍、その後の研究により該リチウムを含有するケイ素の酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_z$ のケイ素Siの一部をアルカリ金属を除く金属又はケイ素を除く類金属である元素Mに置換もしくはケイ素に元素Mを加え、ケイ素と共にMを共存させた $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{MyO}_z$ 型のリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物とすることに依り、リチウム基準極に対して0～1Vの卑な電位領域での充放電容量及び充放電効率がより大きく、且つ分極（内部抵抗）がより小さく負極活物質としてより充放電特性の優れたものが得られる事を見出し、本発明に至った。

【0010】該複合酸化物を構成する金属もしくは類金

属Mとしては、Ti、V、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb等の遷移金属、Zn、Cd、Mg、Ba、Pb、Sn、Al等のアルカリ金属を除く金属や、B、C、Ge、Sb、P等のケイ素を除く類金属等を用いる事ができる。特に、周期律表（国際純正・応用化学連合IUPACの無機化学命名法、1989年改訂版）4族～10族の遷移金属又は13族又は14族の金属もしくは類金属をMとして用いた場合に、充放電特性の優れたものが得られるので、特に好ましい。該複合酸化物の金属もしくは類金属Mの原子数とケイ素Siの原子数の和に対するMの原子数の比yは、 $0 < y < 1$ の範囲であれば良い。特に、金属もしくは類金属Mの種類に依っても異なるが、 $0 < y < 0.75$ 、より好ましくは $0 < y \leq 0.5$ において特に優れた充放電特性が得られるので、これらの範囲がより好ましい。また、金属もしくは類金属Mとケイ素Siの原子数の和に対する酸素Oの原子数の比zは $0 < z < 2$ であれば良いが、 $0 < z \leq 1.5$ の場合に特に優れた充放電特性のものが得られるので、この範囲が特に好ましい。

【0011】本発明電池の負極活物質として用いられる該複合酸化物 $Li_x Si_{1-y} My O_z$ の好ましい製造方法としては、下記の2種類の方法が上げられるが、これらに限定はされない。第一の方法は、ケイ素と上記の元素Mとリチウムの各々の単体又はそれらの化合物を所定のモル比で混合し又は混合しながら、不活性雰囲気中や真空中等の非酸化性雰囲気中又はケイ素と元素Mとリチウムが所定の酸化数と成るように酸素量を制御した雰囲気中で熱処理してケイ素と元素Mとリチウムの複合酸化物とする方法である。出発原料となるケイ素、元素M及びリチウムのそれぞれの化合物としては、各々の酸化物、水酸化物、あるいは炭酸塩、硝酸塩等の塩あるいは有機化合物等々の様な、各々を非酸化性雰囲気中で熱処理することにより各々の酸化物を生成する化合物が好ましい。これらの出発原料の混合方法としては、各原料の粉末を直接乾式混合する方法の他、これらの原料を水、アルコールやその他の溶媒に溶解もしくは分散し、溶液中で均一に混合又は反応させた後、乾燥する方法、これらの原料を加熱や電磁波、光等によりアトマイズ又はイオン化し、同時にもしくは交互に蒸着又は析出させる方法等々の種々の方法が可能である。この様にして原料を混合した後、又は混合しながら行う熱処理の温度は、出発原料や熱処理雰囲気によっても異なるが、 $400^{\circ}C$ 以上で合成が可能であり、好ましくは $600^{\circ}C$ 以上の温度がよい。一方、不活性雰囲気中や真空中等では $800^{\circ}C$ 以上の温度でケイ素と4価のケイ素酸化物に不均化反応する場合があるため、そのような場合には $600 \sim 800^{\circ}C$ の温度が好ましい。

【0012】これらの出発原料の組合せの中で、リチウムの供給原料として酸化リチウム $Li_2O$ 、水酸化リチウム $LiOH$ 、 $Li_2CO_3$ 又は $LiNO_3$ 等の塩やそ

れらの水和物等々の様な熱処理により酸化リチウムを生成するリチウム化合物を用い、ケイ素の供給源としてケイ素単体もしくはケイ素の低級酸化物 $SiO_z'$ （但し、 $0 < z' < 2$ ）を、また元素Mの供給原料としてMの単体もしくはMの低原子価酸化物 $MO_z''$ （但し、 $0 < z'' < 2$ ）を用いる場合には、それらの混合物を不活性雰囲気中または真空中等の様な酸素を断った雰囲気中で熱処理することによって合成することが出来、熱処理雰囲気中の酸素量もしくは酸素分圧等の制御がし易く製造が容易であり特に好ましい。

【0013】この様にして得られたリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物は、これをそのまましくは必要により粉碎整粒や造粒等の加工を施した後に負極活物質として用いることが出来る。又、下記の第二の方法と同様に、このリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り、このリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物に更にリチウムイオンを吸蔵させるか、又は逆にこの複合酸化物からリチウムイオンを放出させることにより、リチウム含有量を増加又は減少させたものを負極活物質として用いても良い。

【0014】第二の方法は、予め、リチウムを含有しないケイ素と元素Mの複合酸化物 $Si_{1-y} My O_z$ （但し、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 2$ ）を合成し、得られたケイ素と元素Mの該複合酸化物 $Si_{1-y} My O_z$ とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り、ケイ素と元素Mの該複合酸化物 $Si_{1-y} My O_z$ にリチウムイオンを吸蔵させて、リチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物 $Li_x Si_{1-y} My O_z$ を得る方法である。

【0015】この様なケイ素と元素Mの複合酸化物 $Si_{1-y} My O_z$ は、合成に際しリチウムやリチウム化合物を加えない他は、上記の第一の方法と同様な熱処理により合成することが出来る。即ち、ケイ素と元素Mの各々の単体又はそれらの化合物を所定のモル比で混合し又は混合しながら、不活性雰囲気中や真空中等の非酸化性雰囲気中又はケイ素と元素Mが所定の酸化数と成るように酸素量を制御した雰囲気中で熱処理することによって得られる。出発原料となるケイ素と元素Mのそれぞれの化合物や熱処理温度等は、第一の方法に示した通りである。これらの出発原料の組合せの中で、ケイ素の供給源としてケイ素単体もしくはケイ素の低級酸化物 $SiO_z'$ （但し、 $0 < z' < 2$ ）を、また元素Mの供給原料としてMの単体もしくはMの低原子価酸化物 $MO_z''$ （但し、 $0 < z'' < 2$ ）を用いる場合には、それらの混合物を不活性雰囲気中または真空中等の様な酸素を断った雰囲気中で熱処理することによって合成することが出来、熱処理雰囲気中の酸素量もしくは酸素分圧等の制御がし易く製造が容易であり、また充放電特性の優れたものが得られるので好ましい。特に、元素Mの供給原料としてMの

原子数に対する酸素原子数 $z$ が $0 < z \leq 1.5$ の低原子価酸化物 $MO_z$ を用い、合成後のケイ素と元素Mの該複合酸化物 $Si_{1-y}MyO_z$ の酸素原子数 $z$ が $0 < z \leq 1.5$ の場合に、充放電の容量及び効率が大きく、分極が小さく、大電流での充放電特性が優れたものが得られるので、特に好ましい。

【0016】一方、上記の電気化学的反応に用いる為のリチウムを含有する物質としては、例えば、前述の従来の技術の項で上げた正極活物質又は負極活物質等に用いられる様なリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質を用いることが出来る。この様なケイ素と元素Mの複合酸化物 $Si_{1-y}MyO_z$ への電気化学的反応に依るリチウムイオンの吸蔵は、電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で行うことが出来、具体的には次の様にして行うことが出来る。即ち、

(1) ケイ素と元素Mの該複合酸化物又はそれらと導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形したものを一方の電極(作用極)とし、金属リチウム又はリチウムを含有する物質をもう一方の電極(対極)としてリチウムイオン導電性の非水電解質に接して両電極を対向させて電気化学セルを構成し、作用極がカソード反応を方向に適当な電流で通電し電気化学的にリチウムイオンをケイ素と元素Mの該複合酸化物に吸蔵させる。得られた該作用極をそのまま負極として又は負極を構成する負極活物質として用いて非水電解質二次電池を構成する。(2) ケイ素と元素Mの該複合酸化物又はそれらと導電剤及び結着剤等との混合合剤を所定形状に成形し、これにリチウムもしくはリチウムの合金等を圧着してもしくは接触させて積層電極としたものを負極として非水電解質二次電池に組み込む。電池内でこの積層電極が電解質に触れることにより一種の局部電池を形成し、自己放電し電気化学的にリチウムがケイ素と元素Mの該複合酸化物に吸蔵される方法。(3) ケイ素と元素Mの該複合酸化物を負極活物質とし、リチウムを含有しリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を正極活物質として用いた非水電解質二次電池を構成する。電池として使用時に充電を行うことにより正極から放出されたリチウムイオンがケイ素と元素Mの該複合酸化物に吸蔵される方法。

【0017】この様にして得られるリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物 $Li_xSi_{1-y}MyO_z$ を負極活物質として用いる。一方、正極活物質としては、前述の様に $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_3$ 等の金属カルコゲン化合物や、 $MnO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 等の金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセン等の導電性高分子、及びグラファイト層間化合物等々のリチウムイオン及び／又はアニオンを吸蔵放出可能な各種の物質を用いることが出来る。

【0018】特に、本発明のリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物 $Li_xSi_{1-y}MyO_z$ を活物質

とする負極は、金属リチウムに対する電極電位が低く

(卑)且つ1V以下の卑な領域の充放電容量が著しく大きいという利点を有している為、前述の金属酸化物や金属カルコゲン化合物等々の様な金属リチウムに対する電極電位が2V以上、より好ましくは $V_2O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ や $Li_xMn_2O_4$ 等々の様な3Vないし4V以上の高電位を有する(貴な)活物質を用いた正極と組み合わせることにより高電圧高エネルギー密度でかつ充放電特性の優れた二次電池が得られるので、より好ましい。

【0019】特に、本発明に依るリチウムを含有するケイ素と元素Mの該複合酸化物 $Li_xSi_{1-y}MyO_z$ を活物質とする負極と共に、組成式が $Li_aT_bL_cO_2$ で示され、但し、Tは遷移金属元素、Lはホウ素B及びケイ素Siの中から選ばれた1種以上の類金属元素であり、a、b、cはそれぞれ $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq b + c \leq 1.3$ 、 $0 \leq c$ であり、リチウムを含有し層状構造を有する複合酸化物を正極活物質とする正極とを組み合わせることに依り、特に高エネルギー密度で充放電特性が優れるとともに過充電過放電に依る劣化が小さくサイクル寿命の長い二次電池が得られるので特に好ましい。

【0020】本発明電池の正極活物質として用いられる該複合酸化物 $Li_aT_bL_cO_2$ は次のようにして合成することが出来る。即ち、リチウムLi、遷移金属T及び元素Lの各単体または各々の酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩、硝酸塩などの塩を所定比で混合し、空気中または酸素を有する雰囲気中 $600^\circ C$ 以上の温度、好ましくは $700 \sim 900^\circ C$ の温度で加熱焼成することに依って得られる。Li、T及びL等の供給源としてそれらの酸化物、または、酸素を有する化合物を用いる場合には、不活性雰囲気中で加熱合成することも可能である。加熱時間は、通常4～50時間で十分であるが、合成反応を促進し、均一性を高めるため、焼成、冷却、粉碎混合のプロセスを数回繰り返すことが有効である。

【0021】組成式 $Li_aT_bL_cO_2$ に於て、Li量aは上記の加熱合成に於いては定比組成 $a = 1$ が標準であるが、 $\pm 15\%$ 程度の不定比組成も可能であり、又、電気化学的なインターカレーション、デインターカレーション等により $0 < a \leq 1.15$ が可能である。遷移金属Tとしては、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、V等が好ましく、特にCo、Niが充放電特性が優れており好ましい。ホウ素及び／又はケイ素の量c及び遷移金属Tの量bとしては、 $0 < c$ かつ $0.85 \leq b + c \leq 1.3$ において充放電時の分極(内部抵抗)の低減、サイクル特性向上等への効果が顕著であり好ましい。一方、各サイクル毎の充放電容量は、ホウ素及び／又はケイ素の量cが多過ぎると逆に低下し、 $0 < c \leq 0.5$ において最大となるため、この範囲が特に好ましい。

【0022】又、電解質としては、 $\gamma$ -ブチロラクト



ン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォーマイト、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルフォルムアミド等の有機溶媒の単独又は混合溶媒に支持電解質として $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等のリチウムイオン解離性塩を溶解した非水(有機)電解液、ポリエチレンオキシドやポリフォスファゼン架橋体等の高分子に前記リチウム塩を固溶させた高分子固体電解質あるいは $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 等の無機固体電解質等々のリチウムイオン導電性の非水電解質であれば良い。

【0023】特に、リチウムを含有するケイ素と元素Mの該複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{MyO}_z$ を活物質とする負極は、有機溶媒としてエチレンカーボネート(EC)を含有する非水電解液(有機電解液)を用いた場合に、充放電特性が優れ、サイクル寿命の長い二次電池が得られるので特に好ましい。ECは凝固点が高いため、電解液の全溶媒に対して体積比で80%以下にする事が望ましい。また、ECは高粘度溶媒であるので、よりイオン導電性を高め、さらに安定化するために式(1)で表される $\text{R}\cdot\text{R}'$ 型アルキルカーボネート( $\text{R}=\text{R}'$ も含む)をも含有する事が望ましい。 $\text{R}$ 及び $\text{R}'$ は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基で、 $n=1, 2, 3, 4, 5$ の場合に特にイオン導電性が高く、低粘度であり好ましい。中でも、式(1)中の $\text{R}$ 及び $\text{R}'$ がメチル基( $n=1$ )やエチル基( $n=2$ )である、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)やメチルエチルカーボネート等がより好ましい。さらに、ECと $\text{R}\cdot\text{R}'$ 型アルキルカーボネートの混合比が体積比約1:1においてイオン導電率が最大となるため、混合比は体積比約3:1~1:3とすることが特に好ましい。又、該電解液中の支持電解質としては前述した通り、溶媒中で $\text{Li}^+$ イオンを解離する塩で負極・正極と直接化学反応しないものであれば良いが、 $\text{LiPF}_6$ 又は $\text{LiClO}_4$ を用いた場合に特に充放電特性が優れており、好ましい。

#### 【0024】

【作用】本発明のリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物を活物質とする負極は、非水電解質中に於て金属リチウムに対し少なくとも0~3Vの電極電位の範囲で安定に繰り返しリチウムイオンを吸蔵放出することが出来、この様な電極反応により繰り返し充放電可能な二次電池の負極として用いることが出来る。特に、ケイ素と元素Mが共存する複合酸化物とすることに依り、リチウムを含有するケイ素のみの酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_z$ や元素Mのみの酸化物 $\text{Li}_x\text{MO}_z$ に比べ、リチウム基準極(金属リチウム)に対し0~1Vの卑な電位領域において、可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち有効充放電容量及び充放電効率が著しく大きく、かつ充

放電時の分極がより小さいため大電流で充放電しても作動電圧の変化や容量の低下が小さい等々の利点を有する。更に過充過放電による不可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命の長い二次電池を得ることが出来る。

【0025】この様に優れた充放電特性が得られる理由は必ずしも明らかではないが、次の様に推定される。即ち、ケイ素の酸化物 $\text{SiO}_2$ はリチウムイオンを吸蔵放出できる量即ち充放電容量は大きい、絶縁体もしくは半導体であり電子導電性が低く、充放電時の分極が比較的大きいのに対し、ケイ素と元素Mが共存する複合酸化物である本発明による新規な負極活物質 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{MyO}_z$ においては、リチウムイオンの移動度と共に電子導電性が高く、且つ、リチウムイオンを吸蔵できるサイトが非常に多いためリチウムイオンの吸蔵放出が容易である為と推定される。

【0026】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 【0027】

【実施例】図1は、以下の実施例に於て、本発明に依る非水電解質二次電池の負極活物質の性能評価に用いたテストセルの一例を示すコイン型テストセルの断面図である。図において、1は対極端子を兼ねる対極ケースであり、外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の板を絞り加工したものである。2はステンレス鋼製のネットから成る対極集電体であり対極ケース1にスポット溶接されている。対極3は、所定厚みのアルミニウム板を直径15mmに打ち抜き、対極集電体2に固着し、その上に所定厚みのリチウムフォイルを直径14mmに打ち抜いたものを圧着したものである。7は外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の作用極ケースであり、作用極端子を兼ねている。5は後述の本発明に依る活物質又は従来法に依る比較活物質を用いて構成された作用極であり、6は炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる作用極集電体であり、作用極5と作用極ケース7とを接着し電気的に接続している。4はポリプロピレンの多孔質フィルムからなるセパレータであり、電解液が含まれている。8はポリプロピレンを主体とするガスケットであり、対極ケース1と作用極ケース7の間に介在し、対極と作用極との間の電気的絶縁性を保つと同時に、作用極ケース開口縁が内側に折り曲げられカシメられることに依って、電池内容物を密封、封止している。電解質はプロピレンカーボネートとエチレンカーボネート及び1, 2-ジメトキシエタンの体積比1:1:2混合溶媒に過塩素酸リチウム $\text{LiClO}_4$ を1モル/l溶解したものをを用いた。テストセルの大きさは、外径20mm、厚さ1.6mmであった。

【0028】(実施例1)作用極5に用いる活物質として、組成式 $\text{Si}_{1-y}\text{MyO}_z$  ( $0<y<1$ ,  $0<z<2$ )で表され、元素MがタングステンW、スズSn、鉛

Pb及びホウ素Bであるケイ素の複合酸化物を次の様にして作製した。市販の二酸化タングステン( $\text{WO}_2$ )、一酸化スズ( $\text{SnO}$ )、一酸化鉛( $\text{PbO}$ )又は酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )と市販の一酸化ケイ素( $\text{SiO}$ )とをそれぞれM元素とケイ素Siの原子数が1:9の比( $y=0.1$ に相当)となるように秤量し、乳鉢によりそれぞれ十分に粉碎混合した。この4種類の混合物を窒素雰囲気中700℃の温度で12時間熱処理し、組成式 $\text{Si}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ( $\text{M}=\text{W}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{B}$ )で示される4種類の複合酸化物を得た。冷却後、乳鉢によりそれぞれ粒径53 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒したものを作用極の活物質として用いた。これらをそれぞれ活物質a( $\text{Si}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{1.1}$ )、b( $\text{Si}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{1.0}$ )、c( $\text{Si}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{O}_{1.0}$ )、d( $\text{Si}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_{1.05}$ )とする。この4種類の活物質に導電剤としてグラファイトを、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂等をそれぞれ重量比65:20:15の割合で混合して作用極合剤とした。次に、この作用極合剤を2ton/cm<sup>2</sup>で直径15mm厚さ0.3mmのペレットに加圧成形して作用極5を作製した。その後、この様にして得られた作用極5を炭素を導電性フィラーとする導電性樹脂接着剤からなる作用極集電体6を用いて作用極ケース7に接着し一体化した後、200℃で10時間真空加熱乾燥したものをを用いて上述のコイン形テストセルを作製した。

【0029】この様にして作製した4種類のテストセルを、室温で1週間放置エージングした。このエージングによって、対極のリチウム-アルミニウム積層電極はテストセル内で非水電解液に触れることにより十分に合金化が進行し、リチウムフォイルは実質的に全てLi-A1合金となるため、テストセル電圧は、対極として金属リチウムを単独で用いた場合に比べて約0.4V低下した値となって安定した。この様にして得られたテストセルを活物質a、b、c及びdに対応して、それぞれテストセルA、B、C及びDとする。

【0030】この様にして作製したテストセルA、B、C、Dの充放電試験を、次のようにして行った。1mAの定電流で、充電(電解液中から作用極にリチウムイオ

ンが吸蔵される電池反応をする電流方向)の終止電圧-0.4V、放電(作用極から電解液中へリチウムイオンが放出される電池反応をする電流方向)の終止電圧2.5Vの条件で充放電サイクルを行った。このときの3サイクル目の充電特性を図2に、放電特性を図3に示した。また、テストセルBの1サイクル目の充電容量に対する放電容量ロスの割合((充電容量-放電容量)/充電容量)を表1に示した。なお、充放電サイクルは充電からスタートした。

【0031】この様な充放電サイクルにおいて、充電に依って対極のLi-A1合金から電解液中にリチウムイオンが放出され、このリチウムイオンが電解液中を移動して作用極の活物質 $\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ と電極反応し、活物質 $\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ に電気化学的にリチウムイオンが吸蔵されリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ が生成する。次に放電に際しては、この複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ からリチウムイオンが電解液中に放出され、電解液中を移動して対極のLi-A1合金中に吸蔵されることに依り安定に繰り返し充放電できる。ここで、活物質 $\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ は1回目の充電によりリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ が生成した後は、その後の放電-充電のサイクルに於て、完全放電時以外にはリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ を形成している。

【0032】(比較例)比較のため、上述の本発明に依る活物質a~dの代わりに、市販の一酸化ケイ素SiO(活物質r1と略記)を作用極の活物質として用いた以外は、前記(実施例1)と同様にして同様なテストセルR1を作製した。このテストセルR1についても上記と同様な充放電試験を行い、3サイクル目の充電特性を図2に、放電特性を図3に、1サイクル目の充電容量に対する放電容量ロスの割合を表1に示した。

【0033】

【表1】

電池	1サイクル目の充電容量に対する 放電容量ロスの割合
電池B	30.7%
電池R1	54.0%

【0034】図2及び図3から明らかな様に、組成式 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ( $0 \leq x$ )で表され、ケイ素と元素Mが共存する複合酸化物を活物質とする作用極を用いたテストセルA~Dは、 $y=0$ のケイ素のみの酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_2$ を活物質としたテストセルR1に比べ充

電容量及び放電容量が著しく大きい事が分かる。特に、対極のLi-A1合金電極に対して-0.4~+0.6V(金属リチウムに対して約0~1Vに対応する)の様な卑な電位領域の充放電容量が著しく大きいことから、非水電解質二次電池の負極活物質として特に優れている



ことが分かる。また表1より、ケイ素と元素Mが共存する複合酸化物を活物質とした場合には、ケイ素のみの酸化物 $\text{SiO}_2$ を活物質とした場合に比べて放電容量ロスが著しく小さい事が分かる。さらに、ここには示していないが、活物質として複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{MyO}_z$ を用いたテストセルの方が、充放電の繰り返しによる充放電容量の低下も少なく、 $\text{Li}_x\text{SiO}_2$ を活物質としたテストセルよりも安定なサイクル特性を示した。

【0035】(実施例2) 本実施例は、実施例1の作用極の活物質a~dの代わりに下記のようにして合成した活物質を用いた場合であり、作用極の活物質以外は、全て実施例1と同様にして同様なテストセルを作製した。

【0036】作用極の活物質は次の様にして作製した。市販の一酸化ケイ素( $\text{SiO}$ )と一酸化マンガン( $\text{MnO}$ )を $\text{Si}:\text{Mn}$ が1:1のモル比となる様に秤量し、乳鉢を用いて充分混合した後、この混合物を窒素雰囲気中700℃の温度で12時間加熱焼成し、冷却後、粒径53 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒して組成 $\text{Si}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ を有する本発明による活物質eを得た。

【0037】又、比較のため、上記の本発明に依る活物質eの代わりに、前述の実施例1において導電剤に用いたものと同じグラファイト(比較活物質r4と略記)及び、市販の一酸化ケイ素 $\text{SiO}$ (前述の活物質r1)及び一酸化マンガン(比較活物質r2と略記)をそれぞれ粒径53 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒したものを活物質として用いた他は、上記の本発明のテストセルの場合と同様にして、同様なテストセル(比較テストセル)を作成した。

【0038】この様にして作製したテストセルを、以下、それぞれの使用した作用極の活物質e, r1, r2及びr4に対応し、テストセルE, R1, R2及びR4と略記する。これらのテストセルE, R1, R2及びR4を実施例1と同様の条件で充放電サイクルを行ったときの3サイクル目の充電特性を図4に、放電特性を図5に示した。図4~5から明らかな様に、本発明によるテストセルEは比較テストセルR1, R4に比べ、充放電容量が著しく大きく、充放電の可逆領域が著しく拡大することが分かる。更に、全充放電領域に渡って充電と放電の作動電圧の差が著しく小さくなっており、テストセルの分極(内部抵抗)が著しく小さく、大電流充放電が容易なことが分かる。

【0039】又、テストセルR2はテストセルEとほぼ同程度の充放電容量を有しているが、充放電の作動電位が高く(貴)、1.1V以下(リチウム基準極に対して約1.5Vに対応する)の卑な電位領域の充放電容量はテストセルR2に比べ本発明に依るテストセルEの方が著しく大きく、本発明による活物質Eが特に負極活物質として優れていることが分かる。

【0040】(実施例3) 本実施例は、実施例1の作用極の活物質a~dの代わりに下記のようにして合成した活物質を用いた場合であり、作用極の活物質以外は、全て

実施例1と同様にして同様なテストセルを作製した。

【0041】本実施例の作用極の活物質を次の様にして作製した。市販の一酸化ケイ素 $\text{SiO}$ と一酸化チタン $\text{TiO}$ とを $\text{Si}:\text{Ti}$ が所定のモル比となるように秤量し、自動乳鉢に依り十分粉碎混合した後、この混合物を窒素気流中700℃の温度で12時間加熱処理し、冷却後、粒径53 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒した。この様にして得られた生成物( $\text{Si}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}$ )を本発明に依る活物質として用いた。

10 【0042】本実施例では作用極の活物質として、上記の $\text{Si}:\text{Ti}$ のモル比が次の3種類のものを作製して比較した。即ち、(f1)3:1( $\text{Si}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ )、(f2)1:1( $\text{Si}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ )、(f3)1:3( $\text{Si}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ )の3種である。

20 【0043】又、比較のため上記の本発明に依る活物質f1~f3の代わりに、上記の合成の原料に用いたと同じ一酸化ケイ素 $\text{SiO}$ と一酸化チタン $\text{TiO}$ をそれぞれ粒径53 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎整粒したものをそれぞれ比較用の活物質r1及びr3として用いた他は、上記の本発明に依るテストセルの場合と同様にして、同様なテストセル(比較用テストセル)を作製した。

【0044】この様にして作製したテストセルを、以下、それぞれの使用した作用極の活物質f1, f2, f3, r1及びr3に対応し、それぞれテストセルF1, F2, F3, R1及びR3と略記する。これらのテストセルF1~F3及びR1~R3を実施例1及び2と同じ条件で充放電サイクルを行ったときの3サイクル目の充電特性を図6に、放電特性を図7に示した。

30 【0045】図6及び図7から明らかな様に、組成式 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_z$ で表され、ケイ素とチタンが共存する複合酸化物を活物質とする作用極を用いたテストセルF1(チタン量 $y=0.25$ )及びテストセルF2( $y=0.5$ )は、ケイ素の酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_2$ やチタンの酸化物 $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ を用いたテストセルR1及びR3に比べ充放電容量が大きく、充放電の可逆領域が拡大することが分かる。又、全充放電領域に渡って充電と放電の作動電圧の差が著しく小さくなっており、テストセルの分極(内部抵抗)が著しく小さく、大電流充放電が容易なことが分かる。特に、対極の $\text{Li}-\text{Al}$ 合金電極に対して-0.4~+0.6V(金属リチウムに対して約0~1Vに対応する)の様な卑な電位領域の充放電容量が著しく大きいことから、非水電解質二次電池の負極活物質として特に優れていることが分かる。一方、チタン量 $y=0.75$ のテストセルA3では充放電容量はケイ素の酸化物 $\text{Li}_x\text{SiO}_2$ を用いたテストセルR1より小さいが、放電の作動電圧がより低い(卑な)ので、負極活物質としてより優れている。又、充電の作動電圧と放電の作動電圧の差が相対的に小さく分極が小さいので大電流充放電特性がより優れている。

50 【0046】これらの結果から、この様なリチウムを含

有するケイ素とチタンの複合酸化物  $\text{Li}_x \text{Si}_{1-y} \text{Ti}_y \text{O}_2$  において、チタン量  $y$  としては  $0 < y < 1$  の範囲の場合に充放電特性が優れているのでこの範囲が良く、好ましくは  $0 < y < 0.75$ 、より好ましくは  $0 < y \leq 0.5$  の場合に特に充放電容量が大きく且つ大電流充放電特性が優れているので、この範囲が特に良い。

【0047】これは、上述の様にケイ素とチタンが共存する複合酸化物である本発明による新規な負極活物質  $\text{Li}_x \text{Si}_{1-y} \text{Ti}_y \text{O}_2$  においては、リチウムイオンの移動度と共に電子導電性が高く、且つ、リチウムイオンを吸蔵できるサイトが非常に多いためリチウムイオンの吸蔵放出が容易である為と推定される。

【0048】（実施例4）図8は、本発明に依る非水電解質二次電池の一例を示すコイン型電池の断面図である。図において、11は負極端子を兼ねる負極ケースであり、外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の板を絞り加工したものである。13は、後述の本発明に依る負極活物質を用いて構成された負極であり、炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる負極集電体12により負極ケース11に接着されている。17は外側片面をNiメッキしたステンレス鋼製の正極ケースであり、正極端子を兼ねている。15は後述の本発明に依る正極活物質を用いて構成された正極であり、炭素を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる正極集電体16により正極ケース17に接着されている。14はポリプロピレンの多孔質フィルムからなるセパレータであり、電解液が含浸されている。18はポリプロピレンを主体とするガasketであり、負極ケース11と正極ケース17の間に介在し、負極と正極との間の電氣的絶縁性を保つと同時に、正極ケース開口縁が内側に折り曲げられカシメられることに依って、電池内容物を密封、封止している。電解液はエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム  $\text{LiPF}_6$  を1モル/l溶解したものをを用いた。電池の大きさは、外径20mm、厚さ1.6mmであった。

【0049】負極13は次の様にして作製した。実施例1で作製した活物質a ( $\text{Si}_{0.9} \text{W}_{0.1} \text{O}_{1.1}$ ) を本発明に依る本実施例の負極活物質として用いた。又、比較の為、実施例1の比較例として用いた一酸化ケイ素  $\text{SiO}$  (比較活物質r1) を比較用の負極活物質として用いた。これらの負極活物質a及びr1にそれぞれ導電剤としてグラファイトを、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂等を重量比45:40:15の割合で混合して負極合剤とし、次にこの負極合剤を  $2 \text{ ton/cm}^2$  で直径15mm、厚さ0.14mmのペレットに加圧成形した後、200℃で10時間減圧加熱乾燥したものを負極とした。

【0050】正極15は次の様にして作製した。水酸化リチウム  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  と炭酸コバルト  $\text{CoCO}_3$  と

酸化ホウ素  $\text{B}_2\text{O}_3$  を  $\text{Li}:\text{Co}:\text{B}$  のモル比が1:0.9:0.1となる様に秤量し、乳鉢を用いて十分混合した後、この混合物を大気中850℃の温度で12時間加熱焼成し、冷却後、粒径  $5.3 \mu\text{m}$  以下に粉碎整粒した。この焼成、粉碎整粒を2回繰り返して本実施例の正極活物質  $\text{LiCo}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_2$  を合成した。

【0051】この生成物を正極活物質とし、これに導電剤としてグラファイトを、結着剤としてフッ素樹脂等を重量比80:15:5の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を  $2 \text{ ton/cm}^2$  で直径16.2mm厚さ0.70mmのペレットに加圧成形した後、100℃で10時間減圧加熱乾燥したものを正極とした。

【0052】この様にして作製された電池（それぞれの使用した負極活物質a及びr1に対応し、それぞれ電池G及びSとする）は、室温で1週間放置エージングされた後、以下の充放電試験が行われた。これらの電池G及びSを1mAの定電流で、充電の終止電圧4.2V、放電の終止電圧2.5Vの条件で充放電サイクルを行ったときの2サイクル目の放電特性を図9に示した。尚、充放電サイクルは充電からスタートした。

【0053】この電池Gは、充電に依って正極活物質  $\text{LiCo}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_2$  から電解液中にリチウムイオンが放出され、このリチウムイオンが電解液中を移動して負極活物質と電極反応し、負極活物質に電気化学的にリチウムイオンが吸蔵されリチウムを含有するケイ素と元素M（タングステンW）の複合酸化物  $\text{Li}_x \text{Si}_{0.9} \text{W}_{0.1} \text{O}_{1.1}$  が生成する。次に、放電に際しては負極のリチウムを含有するケイ素と元素Mの該複合酸化物からリチウムイオンが電解液中に放出され、電解液中を移動して正極活物質に吸蔵されることに依り安定に繰り返し充放電できる。ここで、負極活物質は1回目の充電によりリチウムを含有する複合酸化物  $\text{Li}_x \text{Si}_{0.9} \text{W}_{0.1} \text{O}_{1.1}$  を生成した後は、その後の放電-充電のサイクルに於ては、完全放電時以外にはリチウムを含有するケイ素と元素Mの複合酸化物  $\text{Li}_x \text{Si}_{0.9} \text{W}_{0.1} \text{O}_{1.1}$  を形成している。

【0054】図9から明らかな様に、本発明による電池Gは、比較電池Sに比べ放電容量が大きく、作動電圧も高く優れた充放電特性を有することが分かる。又、この充放電を20サイクルまで行ったところ、比較電池Sでは放電容量が初期容量の約90%に低下したのに対し電池Gではほとんど容量低下が無く、サイクル寿命が著しく向上することが分かった。

【0055】尚、実施例においては、対極としてリチウム-アルミニウム合金及び  $\text{Li}_x \text{Co}_{0.9} \text{B}_{0.1} \text{O}_2$  の場合のみを示したが、本発明は実施例に限定されず、前述の様に、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$  等の金属カルコゲン化物、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$  等の金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニ

レン、ポリアセン等の導電性高分子、グラファイト層間化合物等々の様なリチウムカチオン及び／またはアニオンを吸蔵放出可能な物質を活物質とする正極を対極として、本発明に依る負極活物質を用いた負極と組合わせて用いることが出来ることは言うまでもない。

#### 【0056】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明は、非水電解質二次電池の負極活物質として組成式  $Li_x Si_{1-y} M_y O_z$  (但し、 $0 \leq x$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 2$ ) で示され、アルカリ金属を除く金属もしくはケイ素を除く類金属Mとケイ素の、リチウムを含有する複合酸化物から成る新規な活物質を用いたものであり、該負極活物質はリチウム基準極（金属リチウム）に対し0～1Vの卑な電位領域に於て、充放電により可逆的にリチウムイオンを吸蔵放出出来る量即ち充放電容量が著しく大きく、かつ充放電の分極が小さいため、高電圧・高エネルギー密度で且つ大電流での充放電特性が優れた二次電池を得ることが出来る。又、過充電過放電による不可逆物質の生成等の劣化が殆ど見られず、極めて安定でサイクル寿命の長い二次電池を得ることが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

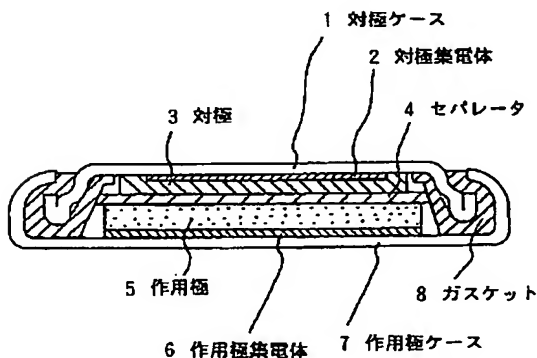
【図1】負極活物質の性能評価に用いたテストセルの構造の一例を示した説明図である。

【図2】本発明による電池と従来電池の負極活物質の3サイクル目の充電特性の比較を示した説明図である。

【図3】本発明による電池と従来電池の負極活物質の3サイクル目の放電特性の比較を示した説明図である。

【図4】本発明による電池と従来電池の負極活物質の3

【図1】



サイクル目の充電特性の比較を示した説明図である。

【図5】本発明による電池と従来電池の負極活物質の3サイクル目の放電特性の比較を示した説明図である。

【図6】本発明による電池と従来電池の負極活物質の3サイクル目の充電特性の比較を示した説明図である。

【図7】本発明による電池と従来電池の負極活物質の3サイクル目の放電特性の比較を示した説明図である。

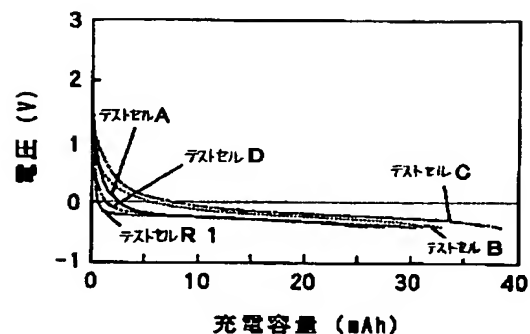
【図8】本発明において実施した電池の構造の一例を示した説明図である。

10 【図9】本発明による電池と従来電池の2サイクル目の放電特性の比較を示した説明図である。

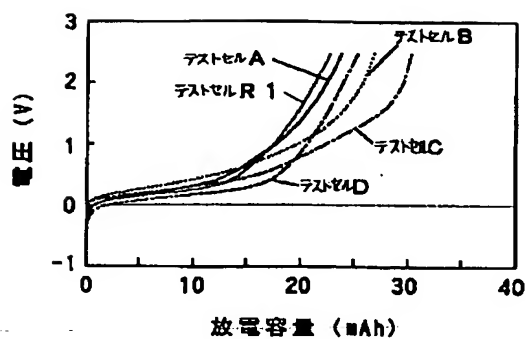
#### 【符号の説明】

- 1 対極ケース
- 2 対極集電体
- 3 対極
- 4 セパレータ
- 5 作用極
- 6 作用極集電体
- 7 作用極ケース
- 20 8 ガasket
- 11 負極ケース
- 12 負極集電体
- 13 負極
- 14 セパレータ
- 15 正極
- 16 正極集電体
- 17 正極ケース
- 18 ガasket

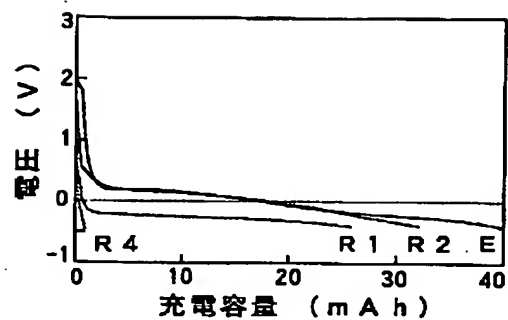
【図2】



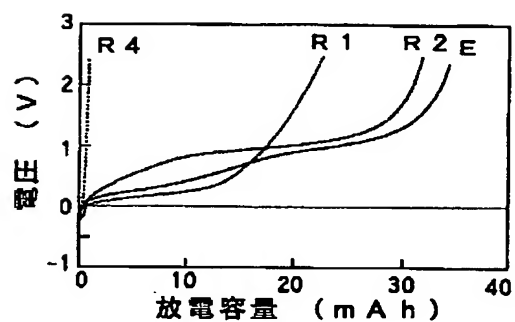
【図3】



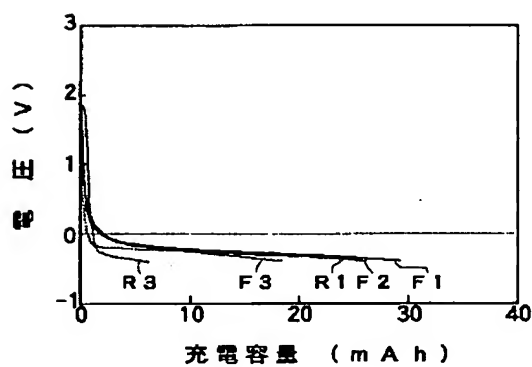
【図4】



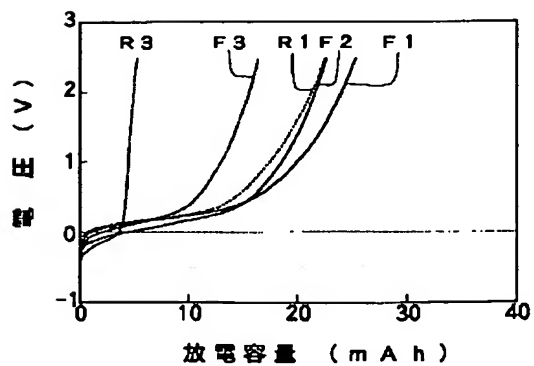
【図5】



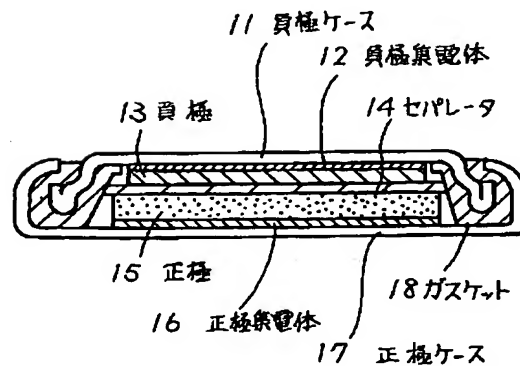
【図6】



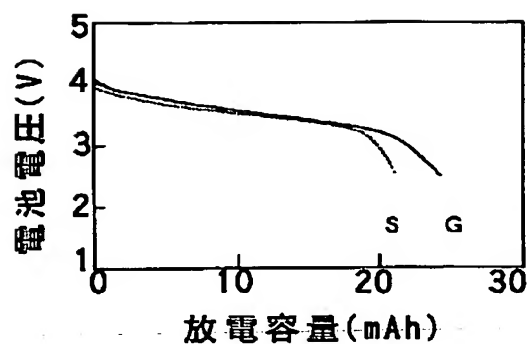
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平5-49716

(32)優先日 平成5年3月10日(1993. 3. 10)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 坂田 明史

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1  
号 セイコー電子部品株式会社内

(72)発明者 矢作 誠治

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1  
号 セイコー電子部品株式会社内

(72)発明者 石川 英樹

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1  
号 セイコー電子部品株式会社内

(72)発明者 酒井 次夫

宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1  
号 セイコー電子部品株式会社内

(56)参考文献 特開 平6-325765(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40